

Die 9 Proc. Verlust beziehen sich selbstverständlich nicht nur auf den Deckel, sondern auf den ganzen Vergaser; selbstverständlich kann dieser Verlust bei andern Apparaten auch geringer sein als bei den von mir untersuchten.

Wünschenswerth bleibt es besonders für grössere Apparate die Wärme des Deckels und der abziehenden Gase zur Vorwärmung des einzublasenen Luft-Dampfgemisches zu verwerthen, nicht nur der dadurch unmittelbar gewonnenen 12 bis 15 Proc. Wärme (d. Z. 1891, 693), sondern besonders des günstigen Einflusses wegen, welchen die Einführung heißer Luft auf die Vergasung hat. Wenn man Gasabzugsrohr und Deckel ummantelt und durch den Zwischenraum die Vergasungsluft presst, so wird auch dadurch der Deckel abgekühlt und die Erhitzung des aufliegenden Staubes vermieden werden können, wenn der Vergaser genügend hoch ist.

Das unter den von Trillich erwähnten Umständen die Wasserkühlung zweckentsprechend war, gebe ich gerne zu.

F. Fischer.

Über die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases.

Von

Prof. Dr. Rud. Weber in Berlin.

II. Mittheilung.

Im Anschlusse an die vom Verf. in der Hauptversammlung zu Goslar im vorigen Jahre vorgetragenen Versuchsresultate über den Zusammenhang der Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Wasser, Säuren und andere Agentien und ihrer Zusammensetzung (d. Z. 1891, 662) macht derselbe hierüber folgende weitere Angaben.

Die Analyse einiger Gläser, bei denen der Fehler der unzureichenden Widerstandsfähigkeit gegen die bei chemischen Arbeiten dienenden Agentien bestätigt wiederum die Erfahrung, dass die Schuld hieran in den bei weitem meisten Fällen nicht ein zu geringer Gehalt an Kieselsäure, sondern das ungeeignete Verhältniss an Kalk und Alkali trägt, bei denen nämlich der Kalk der leichteren Schmelzbarkeit dem Alkali gegenüber zu gering bemessen ist. Dabei ergaben dann diese sowie zahlreiche, vom Verf. früher ausgeführte Analysen, wie schon durch einen immerhin mässigen Zuwachs an Kalk¹⁾ die Eigenschaft des Glases in dieser Beziehung augenfällig verbessert wird, welcher die Schmelzbarkeit des Glases, die dadurch bedingten Produktionskosten nicht in dem Verhältnisse der leicht erzielbaren Verbesserung der Fabrikate steigert.

¹⁾ Pogg. Ann. 1879. Bd. 4. S. 442.

Bei den höchst mangelhaften Gläsern bezifferte sich das Molecülverhältniss der integrirenden Bestandtheile dieser Alkalikalsilicate:

Si O_2 12 bis 15,5; Ca O 1; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2,7 bis 4,9.

Die Analysen von besseren Glasarten, welche auch bei chemischen Arbeiten umfangreich im Gebrauche sind, erweisen einen grösseren Kalkgehalt, der in dem Molecülverhältniss eines böhmischen gleichzeitig beide Alkalien enthaltenen Materials von Laboratorienutensilien Ausdruck findet:

Si O_2 9,5; Ca O 1; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2.

Obschon nun für viele Zwecke ein dieser Zusammensetzung sich näherndes Silicat genügt, so ist doch für subtilere chemische Arbeiten ein Glasmaterial, welchem grössere Widerstandsfähigkeit als diesem beiwohnt, erwünscht. Dieser Effect lässt sich nur durch Richtigstellung des Verhältnisses von Kalk zu Alkali erzielen, nicht durch einen vermehrten Zusatz von Kieselsäure, deren Gehalt die zur Bildung eines Trisilicates erforderlichen Ziffern nicht wesentlich unterschreiten soll.

So ergab, wie der Verf. mittheilte, ein Glas, dessen Zusammensetzung dem Molecülverhältniss

Si O_2 7,2; Ca O ; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1,34

entspricht, hinsichtlich seiner Widerstandsfähigkeit zwar ein gutes Resultat; aber einerseits stellt die Strengflüssigkeit solcher Silicate der Production der Geräthe wegen namhafter Erhöhung der Gestehungskosten Hindernisse in den Weg, und andererseits wurde bei dem Gebrauche die Erfahrung gemacht, dass solche Gläser oft den Mangel grosser Sprödigkeit an sich tragen, was durch kleine Mängel bei der Fabrikation, so bei der Kühlung, bei zu geringem Gehalte an Thonerde meistens bedingt sein mag.

Dieser letztere bei der Laboratorienpraxis scharf hervortretende Übelstand muss vermieden, dabei aber doch ein Maass von Widerstandsfähigkeit erzielt werden, welche Ansprüchen, wie sie bei den currenten Arbeiten berechtigt sind, genügen, überdies einen angemessenen Preis haben. — Daneben aber blieb anzustreben, eine solche Glasscomposition von einem Grade der Widerstandsfähigkeit gegen die chemischen Agentien auszumitteln, wie derselbe bei der Natur des Glassilicats erreichbar ist. Dabei handelt es sich nicht um ein Material für gewöhnliche, currente Arbeiten, sondern für einzelne Fälle, bei denen dann der höhere Preis, die grössere Härte und Sprödigkeit weniger in's Gewicht fällt.

Hierauf beziehen sich die nachstehend mitgetheilten Resultate einer in Gemeinschaft

mit Herrn Dr. E. Sauer ausgeführten Arbeit, bei welcher es sich auch um einen einfachen Prüfungsmodus der Gläser handelt, der mit den üblichen Laboratorienhülfsmitteln in's Werk zu setzen ist.

Für diese Arbeit erschien es in erster Linie geboten, die Schmelzversuche in einem grösseren Maassstabe auszuführen, da es sich bei der Realisirung einer guten Glasqualität auch um die Berücksichtigung geeigneter Fabrikationsmodalitäten handelt. Als zweckmässig erschien es uns, diese Arbeiten an der Hand von Erfahrungen auszuführen, welche an im Handel vorkommenden Geräthen dieser Art sich gewinnen lassen. — Zu diesem Ende wurden solche Artikel von einer grösseren Anzahl renommirter Bezugsquellen beschafft.

Diese vorgängigen Versuchsarbeiten wurden mit Kölbchen von 100 bis 200 cc Inhalt, deren Glassubstanz zuerst analysirt worden, ausgeführt. Mit diesem Material wurden zwei Versuchsreihen angestellt, von denen die erste die Ermittlung der Substanzabgabe bei kurzzeitigem (5 bez. 3 Stunden) Kochen, die zweite die Constatirung der Gewichtsabnahme der Gläser bei längerem (2 Monat dauerndem) Stehen bei Zimmertemperatur zum Gegenstande hatte, wobei wir namentlich auf die alkalischen Titrirflüssigkeiten Bedacht nahmen, deren Angriff oft beklagt worden ist.

Ein höchst wichtiges Moment ist die vorherige Säuberung der Probeobjecte. Es haftet daran einerseits wie an jedem frischen Glasgeräth von der Luft eingetrager Staub, sowie der sogenannte sulfathaltige Hüttenstaub, andererseits adhärirt ein hauchförmiger, bei den schlechteren Gläsern ein stärkerer, dann deutlich alkalisch reagirender Beschlag, entstanden durch die Wirkung der Luft, namentlich der feuchten, auf die Glassubstanz.

Es wurde eine Spülung vorgenommen und zwar bei den Gliedern einer Versuchsreihe durchweg durch zweimaliges Ausschwenken mit kochendem Wasser. Zum Gegenversuch wurde die Operation mit salzsäurehaltigem Wasser vorgenommen. Dieses galt dem einen integrirenden Bestandtheil des Glases nicht bildenden Beschlage, dessen Menge sehr mit der Glasbeschaffenheit wechselt und auch von der Lagerzeit abhängt. Da stellte sich denn auch das vorauszusehende Ergebniss heraus, dass bei den schlechteren Gläsern die erste Auskochoperation bei den angesäuert gespülten Kolben weniger Verlust als bei den ohne Säurezusatz gereinigten eintritt; bei den guten Gläsern war der Unterschied kleiner.

Die getrockneten, dann genau tarirten

Kölbchen wurden nach der Füllung mit den Probeflüssigkeiten (Wasser, Säuren, Salzalkalilösungen) während 5 bez. 3 Stunden bei Ergänzung des verdampften Wassers im Kochen erhalten. Es sei hier folgendes wichtige Moment betont: Es wurden die Kolben auf von der Flamme berührte Drahtnetze oder Asbestplatten gestellt, wie dieses in der Praxis so vielfach geschieht. Diese Situation hat den Effect, dass der die Wärme übertragende Glasboden eine höhere Temperatur als auf einem kochenden Wasserbade annimmt. Dadurch verstärkt sich die Wirkung der Probeflüssigkeit auf die Bodenfläche, was ja auch bei den praktisch benutzten Glasgeräthen dann eintritt, und es ergibt dann dieser Versuch ein zutreffenderes Bild von dem Vorgang in der Praxis, als wenn man, wie es geschehen, in die Gefäße heisses Wasser giesst und es während langerer Zeit bei gleicher Wärme erhält. Klar ist es, dass bei Anwendung verschiedener Glasarten nach der Güte sich abstufige Verluste herausstellen; es wurde dem Verfahren der Vorzug von uns gegeben, dessen Ergebniss nicht nur die Gläser unter einander vergleichen lässt, sondern den Verlust ziffermäßig darlegt, wie er bei den Arbeiten in dem praktischen Gebrauch sich vollzieht. Die Differenz der Verluste ist nicht unerheblich; Kolben vom Glase No. 6 nachstehender Tabelle erlitten bei gleichdauern dem Erhitzen über dem Drahtnetz und auf dem Wasserbade die Gewichtsabnahmen von 6, im anderen Falle von nur 3 mg.

Der beschriebene Kochversuch ergibt den für die praktischen Verhältnisse lediglich maassgebenden Totalverlust der Glassubstanz, worin sich neben dem Alkali der Regel noch mehr als 80 Proc. Kieselsäure und Kalk u. dgl. befinden. Dabei ist er leicht ausführbar; das geringe Gewicht eines leeren 100 bis 200 cc-Kolbens lässt sich auf jeder chemischen Wage ermitteln. Man hat auch durch Ermittelung der Alkalimenge, welche das Glas beim Kochen mit Wasser an dieses abgibt, dessen Widerständigkeit vergleichsweise beurtheilt, hat darin das Alkali in der gebräuchlichen Weise durch Titriren festgestellt. Diesen Weg betraten bereits Kreussler und Henzold (Liebig's Jahrb. 1884 S. 1564). In neuester Zeit ist dieses Verfahren, freilich bei Benutzung des Phthalain-Indicators, wieder ausgeführt²⁾.

Der Angriff des Wassers und der Säuren erfolgt auf das Glas anfangs rascher als bei fortgesetztem Kochen. So reagirt nach Griffith's Beobachtungen längere Zeit ge-

²⁾ Zeitschr. f. Instr. 1891; d. Z. 1891, 463.

I.

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von:										
Wasser, 5 Std.	62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsaur., 25 Proc., 3 Std.	—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 Proc., 3 Std.	85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proc., 3 Std.	—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Natron, 2 Proc., 3 Std.	—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlensaur. Natron, 2 Proc., 3 Std.	283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25

II.

Normal-Kalilösung	Erlben 200	23	19½	16½	10½	8½	8½	8	8	7½	7
Barytlösung	Erlben 100	14	10½	8½	6	5½	5	5	5	5	4½

Analyse der Gläser:

Si O ₂	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Al ₂ O ₃	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
Ca O	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
K ₂ O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Na ₂ O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Atomverhältnisse: 17:1:4 | 11:1:2,6 | 12,7:1:2 | 10:1:3 | 9,5:1:2 | 8,8:1:1,6 | 4,5:1:0,80 | 8:1:1,6 | 8,8:1:1,5 | 8:1:1,5

kochtes Glaspulver erst nach neuem Zerreiben wieder alkalisch (Gmelin's Handb. 4. Aufl. 1844, Bd. II S. 366). Dieses Verhalten constatirte am Hohlglase Emmerling (Liebig's Jahrb. 1869 S. 820).

Wir haben die Kochdauer bei Wasser auf 5, bei den andern Flüssigkeiten auf 3 Stunden bemessen, eine Zeit, welche wohl den ersten stärkeren Angriff mit dem späteren paralysirt.

Die Ergebnisse der Beobachtungen ergeben die Tabellen I für die Reaction heißer Flüssigkeiten; II dito kalter Alkalilösungen bei längerer Einwirkung.

Aus dieser Übersicht erhellt ohne graphische Darstellung der zwischen der Zusammensetzung der Gläser und ihrer Widerstandsfähigkeit bestehende Nexus, sowie die Bedeutsamkeit des angemessenen Verhältnisses von Kalk zu Alkali. Dabei soll, wie oben betont, der Kieselsäuregehalt einem Trisilicate entsprechen. Ein Gesamtbild guter Gläser schliesst die Formel

6 bis 8 SiO₂, 1 CaO, 1 bis 1,5 K₂O + Na₂O in sich.

Etwas höhere Alkaligehalte können durch Vermehrung der Kieselsäure partiell compensirt werden. Das aber erreicht bald seine Grenzen, was z. B. die kieselsäurereichen, mangelhaften Gläser 1, 2, 3 bekunden. Das Verhältniss von Kalk zu Alkali bei denselben, nämlich: 1:4; 1:2,6; selbst

1:2 ist zu entfernt von obiger die Zusammensetzung guter Gläser darstellender Formel. No. 5 figurirt als Mittelding. Stufenweise besser verhalten sich dann die folgenden Nummern, bei dem obiger Formel sich mehr nähernden Verhältniss von Kalk zu Alkali.

Geht das Verhältniss von Kalk zu Alkali über die Molekulzahlen 1:1 bezüglich des Kalkes hinaus, so nähert sich die Composition dem Typus der kalkreichen Fenstergläser. Dahin gehört das Beispiel No. 7. Obschon nun derartige Glasarten recht widerständig sind, was die luftbeständigen Scheiben bekunden, so tritt bei ihnen doch oft der Übelstand der leichten Entglasung, auch der Strengflüssigkeit, insbesondere bei der Verarbeitung vor der Lampe, hervor.

Weiter sei bemerkt, dass die Kaligläser, wenn sie nicht sehr strengflüssig eingestellt sind, hinsichtlich der Widerständigkeit den Natrongläsern zurückstehen.

Auch bei diesen Versuchen wurde die eigentümliche, schon von Emmerling beschriebene Thatsache beobachtet, dass Gläser bei gleicher Kochdauer von Wasser stärker als von verdünnten Säuren angegriffen werden. Ein solches Verhalten zeigten hier die besseren Glassorten, Beispiele 4 bis 10 der Tabelle, wogegen bei den freilich sehr mangelhaften Glassorten 1 bis 3 der Angriff der

Säuren stärker als des Wassers sich herausstellte. Die Wirkungsintensität alkalischer Flüssigkeiten hält mit der des Wassers dagegen durchweg Schritt und ist wesentlich grösser als diese, beziffert sich auf den 4- bis 5fachen Betrag.

Die Tabelle II zeigt, dass die langdauernde Wirkung der kalten alkalischen Lösungen wiederum bei den besseren Gläsern geringer, als bei den weicheren ist, ferner, dass hier deren absoluter Betrag bei ersteren dem Verluste beim Kochen (sogar mit der verdünnten Carbonatlösung) nahe gleich sich beziffert, bei den schlechteren Glasarten als ungleich niedriger sich herausstellt.

Obschon nun diese Versuche bekunden, dass durch ein gut qualificirtes Glas dieser Reihe — es sei auf deren Glieder 7 bis 10 hingewiesen — dem Bedürfnisse der Chemiker bezüglich der gebräuchlichen Utensilien, Kochflaschen, Kolben, Retorten, Bechergläser, Röhren, welches jetzt in grossem Maassstabe fabricirt wird, der mannigfaltigen Beurtheilung gemäss Rechnung getragen sein dürfte, so wurde doch der Frage noch näher getreten, ob nicht für die Anforderung ganz besonderer, für einzelne Fälle gebotener Resistenz sich eine noch widerständigere Glascomposition herstellen liesse.

Es wurden zu dem Ende Versuche mit einem thonerdehaltenden Grün glase, einem Fensterglase und dem Materiale der strengflüssigsten böhmischen Verbrennungsröhren nach Analogie der vorstehend geschilderten ausgeführt.

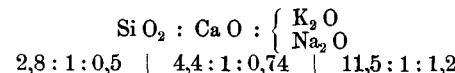
Das Resultat ergibt folgende Tabelle:

Glasarten		11	12	13
Wirkung von: Wasser, 5 Stunden	Abnahme eines 100 cc.-Kolbens in Milligrammen	3½	1	½
Schwefels., 25 Proc., 3 Stunden		2	½	¼
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stunden		3½	½	½
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stunden		6	3½	4
Phosphors. Natron, 2 Proc., 3 Stunden		10	15	5
Soda, 2 Proc., 3 Stunden		10	30½	22

Zusammensetzung der Gläser:

SiO ₂	61,78	71,22	79,82
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	6,00	1,50	0,40
CaO	16,05	15,00	6,50
MgO	4,00	—	—
K ₂ O	—	—	13,28
Na ₂ O	12,13	12,28	—
	100,00	100,00	100,00

Molekulverhältniss (bei Addit. der Thonerde zur Kieselsäure, der Magnesia zum Kalk)



Es werden diese drei Gläser, insbesondere das höchst strengflüssige Glas des böhmischen Rohres, durch Wasser und Säure sehr wenig afficirt. Dieses Resultat steht im Einklange mit der an so vielen Gläsern gemachten Erfahrung der günstigen Wirkung des richtigen Verhältnisses von Kalk und Alkali, welches hier den Ziffern 1 : 1,2, bei dem sehr grossen Kieselsäuregehalte, 11,5 Moleküle, entspricht. Demselben steht das Fensterglas nahe. Auch das 6 Proc. Thonerde nebst Eisenoxyd enthaltende Grünglas ist widerständig; von der kochenden Sodalösung wird es weniger als die gewöhnlichen Kalkalkaligläser afficirt. Das ist auch bei den noch wesentlich thonderreicheren Silicaten der Keramartikel, insbesondere beim Hartporzellan der Fall.

Wenn nun für einen ganz speciellen Zweck, so für die Leitung sehr heißer, das Glas besonders stark angreifender Dämpfe (so bei dem Kjeldahl'schen Stickstoffapparate) ein Glas von noch grösserer Widerständigkeit als das für die Herstellung der gebräuchlichen Laboratorienutensilien geeignete im Bedürfnisse liegen, so wäre die Verwendung des Glases No. 13 anzurathen, denn es übertragt hinsichtlich dieser Eigenschaft die anderen Gläser. Die allgemeine Verwendung dieses Glases für chemische Geräthe, insbesondere für vor der Lampe geblasene, ist durch dessen Schwierschmelzbarkeit ausgeschlossen.

Analyse eines Algierweines.

Von

Dr. W. Cronheim.

Seitdem der französische Weinbau durch das Umsichgreifen der Phylloxera so starke Einbussen erlitten hat, sah man sich in die Zwangslage versetzt, den Verlust durch die Einfuhr fremden Weines zu decken. Was lag da näher, als dass man zuerst die französischen Colonien zur Aushilfe herbeizog? Von ihnen ist wohl Algier mit am besten durch Klima und Boden zum Weinbau geeignet, und so hat Erzeugung und Export in den letzten Jahren ausserordentlich zugenommen. Bordeaux hat, wie ich dem deutschen Handelsarchiv entnehme, an Algierwein eingeführt:

1886	133479,8 hl
1887	1538482,2 -
1888	2690231,7 -
1889	2594076,8 -
1890	3852504,1 -